

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 256 778**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 00090**

(54)

Réacteur à échange de chaleur.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). B 01 J 8/06; F 28 D 7/00.

(22)

Date de dépôt ..... 3 janvier 1975, à 14 h 16 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 3 janvier 1974, n. 430.447 aux noms de Allen W. Hancock II et John F. Boles.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 31 du 1-8-1975.

(71)

Déposant : Société dite : SUN VENTURES, INC., résidant aux États-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de : Allen W. Hancock II et John F. Boles.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Armand Kohn, 5, avenue Foch, 92380 Garches.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

2256778

La présente invention se rapporte à des réacteurs à échange de chaleur ; elle vise, plus particulièrement, un réacteur du type à tubes et enveloppe qui permet d'obtenir une certaine variation de température déterminée, le long d'un tube commun qui

5 traverse une série d'éléments d'enveloppe régulés indépendamment.

Les réacteurs à échange de chaleur existants contiennent généralement un faisceau tubulaire logé dans une enveloppe unique, c'est-à-dire qu'il y a un seul passage tubulaire et un seul fluide du côté de l'enveloppe. Ce dernier fluide assure en général une évacuation globale de chaleur adéquate, mais n'est pas capable d'agir

10 sur des points chauds localisés dans les tubes du réacteur. Malheureusement, c'est à ces endroits chauds localisés que se produisent la plupart des réactions indésirables. Il est donc avantageux de disposer d'un appareil qui peut agir sur les points chauds sans

15 provoquer de refroidissement excessif du reste du tube.

Un moyen d'éviter l'inconvénient ci-dessus est décrit dans le brevet américain n° 3 285 713 de Poenler, qui prévoit un long réacteur tubulaire, pour la réalisation de réactions catalytiques endothermiques. Selon ce brevet, la conception particulière à

20 plaque de chicanage dans l'enveloppe du réacteur permet d'obtenir un chauffage uniforme de l'ensemble du faisceau tubulaire par un fluide chauffant gazeux au lieu d'un liquide. En outre, la répartition uniforme de la chaleur permet d'obtenir un taux de conversion égal dans chaque tube, les tubes pouvant être de plus grand diamètre

25 que ceux qui sont utilisés dans les dispositifs antérieurs qui utilisent un fluide chauffant liquide. Cela conduit à des rapports espace-temps plus grands, pour un réacteur donné.

Bien que le système ci-dessus puisse convenir pour certaines réactions endothermiques, il présente les mêmes inconvénients

30 que tout réacteur utilisant un seul fluide de refroidissement, pour des réactions fortement exothermiques, c'est-à-dire des pointes de température ou points chauds.

Le brevet américain n° 1 894 753, de Cahoon, décrit des condenseurs à surface comportant une série d'éléments d'enveloppe de différentes capacités de transfert de chaleur et de diamètres de

35 tubes différents dans chaque compartiment, de façon à modifier les vitesses dans les tubes. Toutefois, ce brevet ne prévoit pas d'application à un réacteur ni le réglage automatique du liquide qui circule dans l'enveloppe.

40 Le brevet américain n° 3 376 917, de Fristoe, se rapporte également à un condenseur à surface qui consiste à relier ensemble

2256773

deux condenseurs, de façon à réduire le nombre de collecteurs et le prix de l'installation par utilisation d'un groupe unique.

Dans les réacteurs à tubes garnis, les pointes de température sont en général régulées par dilution du lit catalyseur ou  
5 abaissement de la température générale de travail, ces deux dispositions conduisant à des taux de production espace-temps plus faibles. La présente invention évite, d'une manière nouvelle, les inconvénients ci-dessus.

L'invention a pour objet un réacteur<sup>à</sup>/échange de chaleur  
10 qui évite les difficultés dues aux points chauds et permet de modifier les conditions de travail par action sur les conditions locales le long du circuit de réaction.

L'appareil suivant l'invention comprend : (a) une enveloppe creuse, dans laquelle sont prévus plusieurs compartiments,  
15 comportant chacun une entrée et une sortie de liquide indépendantes, (b) une pluralité d'éléments tubulaires qui traversent les compartiments, avec une zone d'entrée de fluide en tête de la série des compartiments et une zone de sortie de fluide après le dernier compartiment de la série, (c) des moyens de détection de la tem-  
20 pérature à l'intérieur du tube, en au moins un endroit dans chaque compartiment à travers lequel passe le tube et (d) des moyens de réglage du débit de fluide à travers les compartiments, en réponse aux dits moyens de détection.

L'élément tubulaire peut être garni de catalyseur, les  
25 produits en réaction entrant dans l'élément tubulaire et passant sur le catalyseur de façon à ce que se produise la transformation en produits désirés. Lorsqu'une réaction exothermique s'effectue dans les tubes, l'énergie qui doit être évacuée de la zone de réaction varie le long des tubes et les séries de boucles de refroidissement dans les chambres séparées sont réglées de manière à cor-  
30 respondre à ces besoins variables d'évacuation d'énergie. L'emplacement des points chauds change pendant le fonctionnement, en raison des variations dans les conditions de travail ou du fait de la désactivation du catalyseur. Une compensation pour ces déplacements des besoins locaux d'évacuation d'énergie est effectuée au-  
35 tomatisquement, de manière à se rapprocher des conditions de travail isothermiques.

L'invention sera mieux comprise à la lumière de la description de sa forme de réalisation, non limitative, représentée  
40 sur les dessins annexés.

Fig. 1 est une coupe d'un réacteur, conforme à la présente invention, qui comprend trois éléments d'enveloppe.

Fig. 2 est une coupe, suivant les flèches 2-2 de la figure 1, du collecteur de faisceau tubulaire.

5 Fig. 3 est un diagramme du rendement en fonction de la longueur du réacteur, pour des exemples d'utilisation, et

Fig. 4 est un diagramme de l'élévation de température en fonction de la longueur du réacteur.

10 L'appareil de la figure 1 comprend une enveloppe 1 contenant une série de trois compartiments 2, 3 et 4. Il est entendu qu'on peut utiliser plus ou moins de compartiments, selon la réaction à effectuer, le nombre optimal pouvant être déterminé facilement, dans une situation donnée, par les hommes de l'art au moyen d'un minimum d'expérimentation. Chaque compartiment comporte une  
15 entrée 5 et une sortie 6 de fluide de refroidissement, chaque compartiment étant réglé séparément par des régulateurs de température 7.

Les produits en réaction arrivent par une tubulure d'entrée 8 et sont répartis par la plaque tubulaire ou collecteur 9  
20 dans les éléments tubulaires 10, qui peuvent être garnis de catalyseur en grains. Pendant que la réaction s'effectue à l'intérieur des tubes, le besoin d'évacuation de chaleur est détecté par un thermostat 11 et le débit de fluide de refroidissement est réglé pour correspondre à ce besoin, au moyen d'une vanne 12, par le ré-  
25 gulateur 7 répondant aux signaux du thermo-élément 11. Lorsque les produits ont réagi, et que les besoins de refroidissement changent, les compartiments individuels sont réglés chacun de façon continue, pour satisfaire aux nouvelles conditions de refroidissement.

Les produits réagissants passent dans les tubes 10 et  
30 les collecteurs 9, d'un élément à l'autre, jusqu'à ce que les produits de la réaction soient évacués par une tubulure 13 de sortie qui se raccorde à la plaque de fond, à l'extrémité de sortie du dernier compartiment de la série. Les tubes peuvent passer directement à travers tous les compartiments ou, comme représenté, un échange de fluide dans les tubes peut être obtenu par l'intermédiaire des  
35 collecteurs communs.

Le système de régulation utilisé est représenté schématiquement. De préférence, la température est détectée en plusieurs points le long de chaque tube, de sorte qu'une réponse peut être fai-  
40 te à la situation globale dans chaque compartiment. Des thermocou-

2256778

ples et des vannes de réglage usuels peuvent être utilisés. Un régulateur de température de type connu, actionné par le signal du thermocouple, peut à son tour transmettre un signal de commande à la vanne, pour régler le débit du fluide de refroidissement.

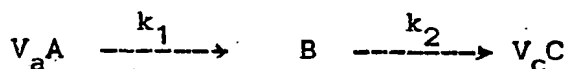
- 5 Dans le cas de réactions endothermiques, le fluide dans l'enveloppe peut être chauffant et non refroidissant. Toutefois, le réglage de débit en réponse à la mesure de température s'effectue de la même façon que pour les réactions exothermiques.

- 10 Grâce à ce système, on peut obtenir une courbe spécifique de température le long du tube, de toute forme désirée permettant le rendement espace-temps maximal possible. De plus, les points chauds, qui changent de place pendant le fonctionnement à cause de la désactivation du catalyseur ou de variation dans les concentrations d'entrée ou dans les conditions de travail, peuvent  
15 être automatiquement compensés.

L'exemple suivant montre les avantages qui résultent d'une régulation de la température de réaction qui s'approche des conditions isothermiques.

#### EXEMPLE

- 20 Un excellent exemple du type de réaction dont le rendement est amélioré par le réacteur suivant l'invention est donné dans la thèse de Roger W. M. Letts "Considérations de rendement dans la conception des réacteurs à garnissage", Massachusetts, Institute of Technology, février 1962. Letts met en oeuvre un modèle mathé-  
25 matique d'un réacteur à garnissage de lit, pour le système très usuel:



- dans lequel B est le produit désiré,  $V_a$  et  $V_c$  sont les moles de réactif A et de sousproduit C associées avec une mole de produit B,  
30  $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes de vitesse pour le système.

- L'analyse porte sur des réactions exothermiques catalytiques en phase gazeuse, présentant une fonction de température d'Arrhenius. En particulier, Letts étudie le rendement du réacteur pour différents réglages des conditions de travail. Trois sources  
35 de chute de rendement thermique, c'est-à-dire de différence entre le rendement maximal observé et le rendement maximal pour un réacteur isotherme équivalent, associées avec les points chauds ou l'élévation de température dans le réacteur, sont observées :

1. Différences d'énergie d'activation entre les réactions dési-  
40 rées et les réactions de sous-produits, conduisant à des

pertes de rendement de 4 à 8%.

2. Mélange radial dû à des courbes de température et par suite à des courbes de concentration accentuées, provoquant des pertes de rendement qui atteignent 6%.
3. Gradients radiaux de vitesse de réaction provoquant une variation de l'étendue de la réaction dans une section radiale. Ainsi, le rendement en produit désiré B n'atteint pas sa valeur maximale simultanément à travers le lit, ce qui provoque des pertes de rendement supérieures à 1%.

Chacun des facteurs qui entraînent une perte de rendement thermique est étudié par résolution numérique des équations différentielles qui gouvernent le système. Les conditions de travail pour le cas du réacteur de base sont indiquées dans le tableau 1. Ces conditions sont caractéristiques pour des schémas de réaction catalytique, mais avec des énergies d'activation et des chaleurs de réaction conservatives.

Afin de déterminer le rendement pour un réacteur isotherme équivalent, les conditions du réacteur dans le cas de base sont employées pour résoudre les équations directrices, mais les termes de génération de chaleur  $Q_1$  et  $Q_2$  sont considérés comme nuls. Le rendement maximal pour ce réacteur idéal fournit les bases de calcul des chutes de rendement, pour les conditions de travail qui conduisent à des points chauds. Un diagramme du rendement  $Y$  en produit désiré B, en fonction de la longueur de réacteur pour ce cas isotherme, est représenté par la courbe I de la figure 3.

Après avoir déterminé la courbe de rendement pour un réacteur isotherme, Letts poursuit son étude par la recherche des paramètres de fonctionnement qui, puisque le lit n'est plus isotherme, conduisent à des rendements maximaux réduits. Un résumé de ces essais, ainsi que des rendements maximaux réduits et de l'élévation maximale de température par rapport au cas isotherme, est indiqué dans le tableau 2. La courbe de rendement pour les différents cas est représentée sur la figure 3, et les courbes de température associées sont représentées sur la figure 4.

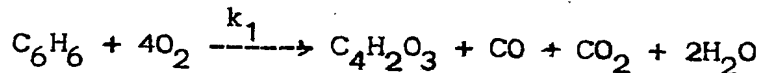
Bien que des conditions de travail différentes conduisent à des rendements maximaux et à des courbes de température différents, les valeurs indiquées sur le tableau 2 montrent clairement<sup>que</sup> tout écart par rapport à l'état isotherme aboutit à une diminution du rendement maximal. Puisque le rendement maximal théorique est 1,0, c'est-à-dire la transformation complète de A en B sans formation de

2256773

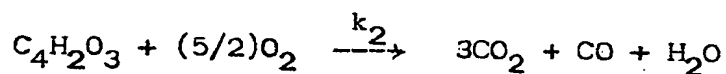
sousproduit, la diminution globale de rendement peut atteindre 11% entre l'essai isotherme (n°I) et l'essai avec la pointe de température la plus importante (n° VIII). Toutefois, on voit qu'il y a une réduction de rendement de 18% entre ces deux cas. Il est  
5 clair que pour ce système un fonctionnement isotherme est avantageux.

Un autre système, pour lequel le type de réacteur conforme à l'invention permet d'obtenir le rendement maximal possible, est l'oxydation catalytique de benzène en anhydride maléique :

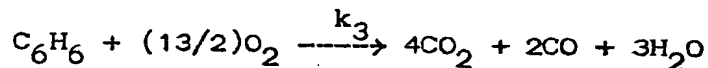
10 Réaction désirée :



Réactions de sous-produits :



15



Les valeurs de la vitesse et de la chaleur de réaction pour ce système sont indiquées dans le tableau 3.

TABLEAU 1

CONDITIONS DE TRAVAIL POUR LE REACTEUR DE BASE  
VARIABLES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

5	Longueur du réacteur	210 cm environ
	diamètre intérieur du tube $D_t$	38 mm
	Diamètre équivalent des pastilles $D_p$	3,2 mm
	Débit massique basé sur tube vide $G_o$	3900 kg/h.m <sup>2</sup>
10	Poids moléculaire de produit $M_1$	78
	Température de paroi $T_o$	1000 °R
	Chaleur spécifique massique $C_p$	0,3 Cal/kg. °R
	Nombre de Peclet radial $Pe_r$	11,0
	Nombre de Peclet de paroi pour transfert de chaleur $Pe_r'$	100,0
15	Conductivité thermique du lit $K_b$	0,12 Cal/h. m. °R
	Conductivité du lit près de la paroi $K_b'$	0,27 Cal/h. m. °R
	Vitesse de formation de produit $K_1$ , à la température $T_o$	0,0268 g mol/h. cm <sup>3</sup>
20	Rapport des vitesses de réaction $K_2/K_1$ , à la température $T_o$	0,25
	Energie d'activation de la réaction principale $E_1$	16600 Cal/kg mol
	Energie d'activation de la réaction de sous-produit $E_2$	16600 Cal/kg mol
25	Chaleur exothermique de la réaction principale $Q_1$	9900 Cal/kg mol
	Chaleur exothermique de la réaction de sous-produit $Q_2$	9900 Cal/kg mol
	Alimentation	Réactif pur A
30	<hr/>	



TABLEAU 2

## Résumé des essais de simulation de réacteur

Essai n°	Type d'essai	Paramètres modifiés par rapport au cas de base	Rendement maximal en produit désiré	Ecart maximal de température par rapport à la va- leur isothermique (°R), %
I	Isothermique	Tous les termes de production de chaleur égaux à zéro	0,6307	0
II	Cas de base	Tous les paramètres sont donnés dans le tableau I	0,6290	10,3
III	Energies d'ac- tivation inéga- les	Energie d'activation de sous-pro- duit augmentée $E_2 = 22200$ Cal/kg mole	0,588	11,5
IV	Etudes des ef- fets de mélan- ge radial	Chaleur de réaction de sous-produit $Q_2$ égale à zéro. Augmentation de la chaleur de réaction principale de 33% pour donner le même dégage- ment total de chaleur	0,619	20,6
V	Etude des ef- fets de forts gradients de vitesse de ré- action	Augmentation de la chaleur de réac- tion de sous-produit $Q_2 = 21\ 000$ Cal/kg mole	0,618	19,8
VI	Energies d'acti- vation inégales, associées à des chaleurs de réac- tions plus élevées	$E_2 = 22\ 200$ Cal/kg mole $Q_2 = 12300$ Cal/kg mole	0,564	14,6
VII		$E_2 = 22200$ Cal/kg mole $Q_2 = 13800$ Cal/kg mole	0,535	21,0
VIII		$E_2 = 22200$ Cal/kg mole $Q_2 = 14700$ Cal/kg mole	0,517	65

2256778

TABLEAU 3

Valeurs chimiques pour l'oxydation du benzène

Valeurs des paramètres d'Arrhenius ( $k = A_e^{-E/RT}$ ) <sup>1°</sup>			
5		$\log A$ $\left\{ s^{-1} \right\}$	E
			Cal/kg mole
	$k_1$ .....	11,7	35100 $\pm$ 2000
	$k_2$ .....	0,4	4940 $\pm$ 500
10	$k_3$ .....	8,4	2610 $\pm$ 2000
	<u>Chaleurs de réaction</u> <sup>2°</sup>	$\Delta H_r$	
	Réaction 1	-355 000	Cal/kg mole benzène
15	Réaction 2	-271000	Cal/kg mole anhydride maléique
	Réaction 3	-629000	Cal/kg/mole benzène

<sup>1°</sup>Dmuchovsky, B., Freerks, M.C., Pierron, E.D., Munch, R. H., Zienty, F.B., A. Study of the Catalytic Oxidation of Benzene to Maleic Anhydride, Journal of Catalysis 4, 291-300, 1965.

<sup>2°</sup>Calculé pour des états gazeux idéaux à 25°C.

Les valeurs de la chaleur de réaction montrent clairement qu'une régulation de température excessivement fine doit être maintenue dans ce système pour obtenir le rendement maximal possible. Le présent système, comme décrit, permet d'obtenir avec un minimum d'expérience par un opérateur qualifié, une régulation de température fine et une approche des conditions isothermiques qui conduisent à ces avantages.

REVENDEICATIONS

1. Réacteur à tube, comprenant une enveloppe creuse et une série de compartiments dans ladite enveloppe, caractérisé en ce qu'il comporte : une entrée et une sortie, à chaque compartiment, pour le passage de liquide indépendamment à travers chaque compartiment de l'enveloppe ; des collecteurs disposés transversalement à travers l'enveloppe, près de chaque extrémité de chaque compartiment et à chaque extrémité de l'enveloppe ; une pluralité de tubes disposés longitudinalement dans l'enveloppe, entre les dits collecteurs, et assurant la communication d'un collecteur à l'autre à l'intérieur de l'enveloppe, les dits tubes étant espacés les uns des autres ; une conduite d'entrée raccordée au collecteur à une extrémité de l'enveloppe ; une conduite de sortie raccordée au collecteur à l'extrémité opposée de l'enveloppe, de sorte qu'un fluide peut pénétrer dans les tubes à une extrémité, circuler dans les tubes et les collecteurs de chaque compartiment et sortir des tubes à ladite extrémité opposée ; des moyens de détection de la température dans les tubes, à divers endroits dans chaque compartiment ; et des moyens de régulation du débit de liquide dans l'enveloppe de chaque compartiment, en réponse à la température dans les tubes de ce compartiment.
2. Réacteur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les tubes sont garnis d'un catalyseur en grains.
3. Réacteur suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les moyens de détection de la température comprennent un thermocouple et en ce que les moyens de régulation comprennent une vanne disposée sur la conduite d'entrée à chaque compartiment et un régulateur de commande de vanne qui répond à un signal émis par le thermocouple.
4. Réacteur suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liquide qui circule dans l'enveloppe de chaque compartiment est un liquide de refroidissement.

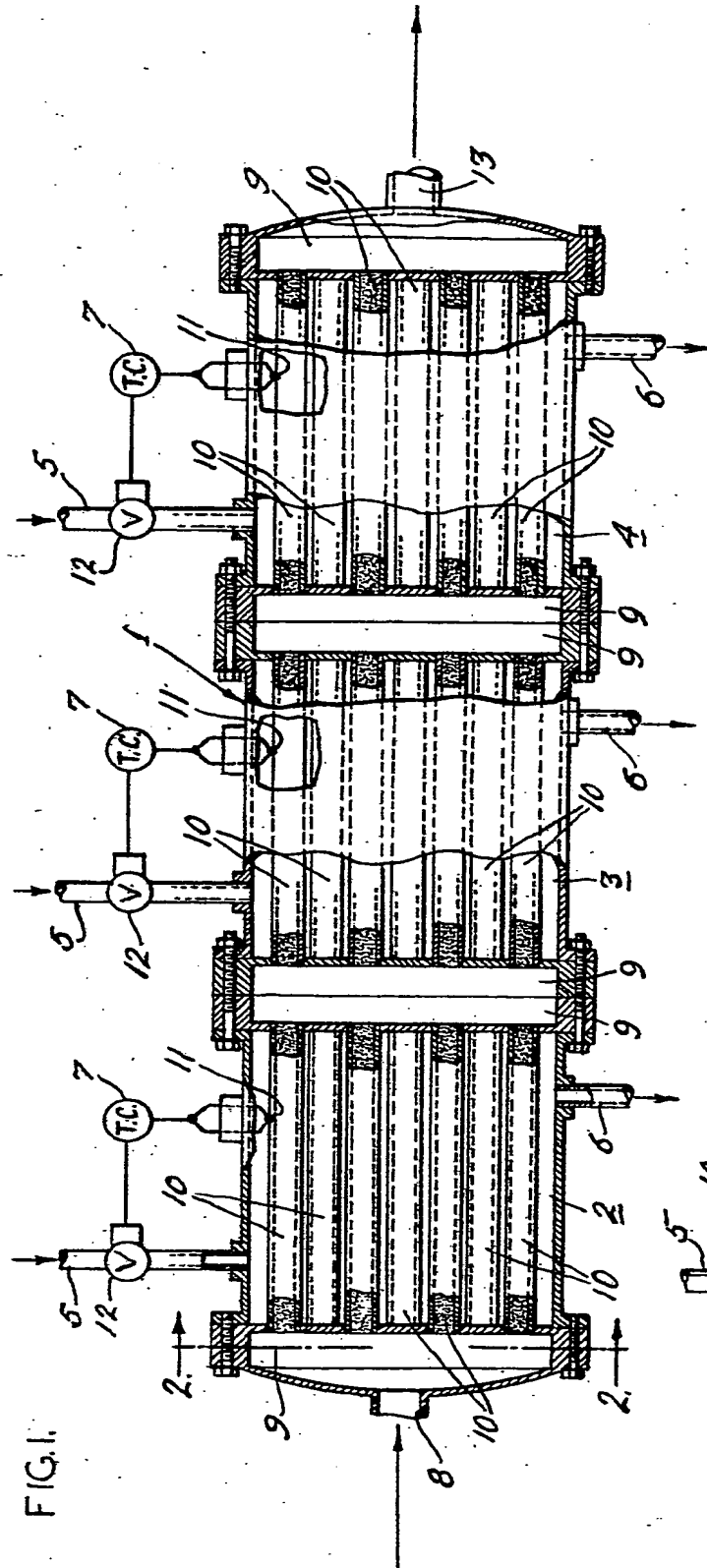


FIG. 1.

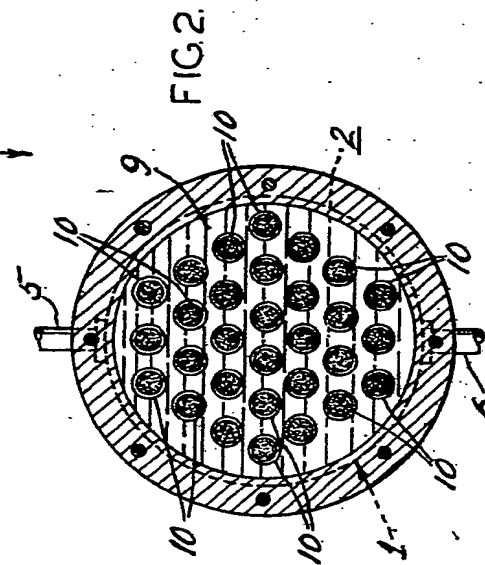


FIG. 2.

FIG.3.

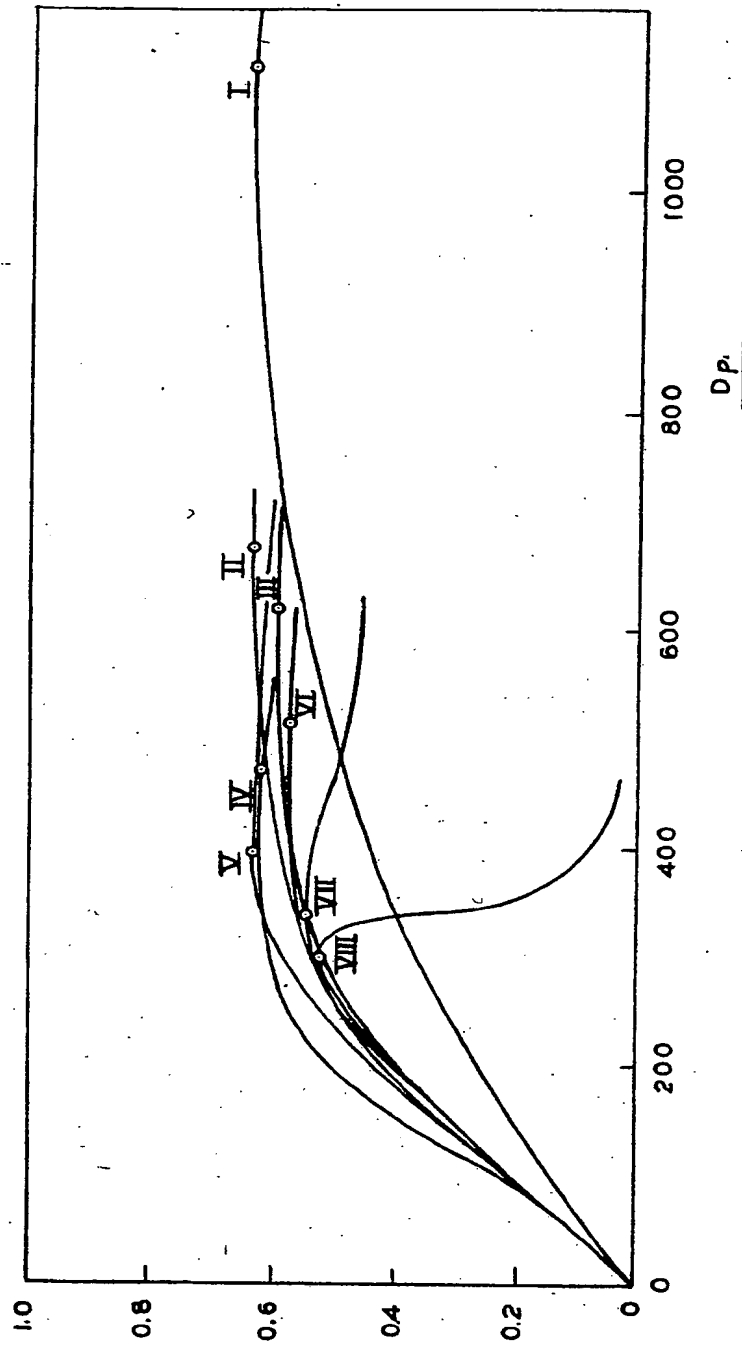


FIG.4.

